

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-142402

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 1/10 A
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02 1 0 3
G 0 9 F 9/00	3 1 3	G 0 9 F 9/00 3 1 3

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-294240	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)11月6日	(72) 発明者	安田 知一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	中村 和浩 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜およびそれを配置した表示装置

(57) 【要約】

【課題】 広範な波長領域において一様に低い反射率（反射率1%以下）を示し、同時に膜強度、耐久性、対汚れ付着性、耐熱性に優れた反射防止膜を低コストで、また、大量かつ大面積製造の適性のある方法で提供する。

【解決手段】 平均粒径が200nm以下の重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも1種の中空形状または空隙構造を有する含フッ素重合体であることを特徴とする低屈折率層を有する反射防止膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が200nm以下の重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも1種が中空形状または空隙構造を有する含フッ素重合体であることを特徴とする低屈折率層を有する反射防止膜。

【請求項2】 該微粒子の少なくとも1種が架橋性基を含有する重合体から成ることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 該微粒子の少なくとも1種がコアシェル構造を有することを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止膜。

【請求項4】 形成された低屈折層が少なくとも0.3重量分率以上のフッ素原子を含むことを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項5】 該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項6】 表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項7】 平均粒径が200nm以下の重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも1種が中空形状または空隙構造を有する含フッ素重合体である低屈折率層を有する反射防止膜を配置したことを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、量産性、対汚染性に優れ、同時に、高い膜強度を実現する反射防止膜およびそれを配置した表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示装置の普及、大型化や野外使用に伴い、その使用条件下でのタフネス化、例えば、反射光耐性（視認性確保）、防汚性や耐熱性の向上が求められている。表示装置の視認性向上は該装置の主機能に関わる課題であり、当然その重要性も高く、活発に視認性向上のための施策が検討されている。一般に視認性を低下させるのは外光の表面反射による景色の写り込みであり、これらに対する対処として最表面に反射防止膜を設ける方法が一般的に行われる。しかしながら、この反射防止膜はその機能発現のために最表面に設けられるため、必然的に反射防止膜の性能に対してタフネス化の観点から多くの高品質化の課題が集中してくる。例えば、極限までの反射率低下（反射率1%以下）、指紋や油脂等の付着防止や易除去性、炎天下や自動車室内のような高温環境下での諸性能の維持などである。

【0003】従来、可視光の波長域を全てカバーできる性能を有する広波長域／低反射率の反射防止膜としては、金属酸化物等の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。単層膜では単色光に対しては有効であるもののある程度の波長域を有する光に対しては有効に反射

防止できないのに対し、このような多層膜においては、積層数が多いほどに広い波長領域で有効な反射防止膜となるためである。しかしながら、物理蒸着法等の手段によって金属酸化物等を3層以上積層して形成するこのような反射防止膜は、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理蒸着を何回も行う必要があり、非常に高コストなものであり、かつ、広い面積の膜を得ることの非常に困難な大量製造適性に乏しいものであった。また、これらの多層蒸着型の反射防止膜では、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性に乏しく、この改善のためには例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を塗設するなどの反射防止を犠牲にしかねない加工が必須であった。

【0004】一方、上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面において屈折率が徐々に変化する様な膜によって有効な反射防止効果を得る方法が従来知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板とMgF<sub>2</sub>の中間の屈折率を持つSiO<sub>2</sub>超微粒子とMgF<sub>2</sub>超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO<sub>2</sub>の混合比を減少させてMgF<sub>2</sub>の混合比を増加させる事により、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化が緩やかとなり、反射防止効果が得られる事が記載されている。さらに、特開平5-13021号公報には、MgF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等の低屈折率を有する超微粒子を用いた反射防止膜において、この超微粒子が基板上に規則正しく配列されたときに最も小さな反射率が得られることが記載されている。

【0005】上述の各方法では確かに低反射率の表面層を設けることは可能であるが、前記特開平2-245702号公報に記載の反射防止膜は、混合比の異なる塗布膜を積み重ねて得られるため、膜の形成の煩雑さと屈折率のコントロールの困難さが問題であり、また、前記特開平5-13021号公報の反射防止膜においては、最表面の超微粒子がバイнда覆われているために屈折率を緩やかに変化させる事が困難な事、焼き付け温度が高温であるために用いられる基材が限定される、充分な反射防止効果が得られない等の問題点を有していた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、広範な波長領域において一様に低い反射率（反射率1%以下）を示し、同時に膜強度、耐久性、対汚れ付着性、耐熱性に優れた反射防止膜を低コストで、また、大量かつ大面積製造の適性のある方法で提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上述の課題は下記の反射防止膜によって解決される。

（1）平均粒径が200nm以下の重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも1種の中空形状または空隙構造を有する含フッ素重合体であることを特徴とす

る低屈折率層を有する反射防止膜。

(2) 該微粒子の少なくとも一種が架橋性基を含有する重合体から成ることを特徴とする上記(1)に記載の反射防止膜。

(3) 該微粒子の少なくとも一種がコア-シェル構造を有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載の反射防止膜。

(4) 形成された低屈折層が少なくとも0.3重量分率以上のフッ素原子を含むことを特徴とする上記(1)に記載の反射防止膜。

(5) 該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする上記(1)に記載の反射防止膜。

(6) 表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする上記(1)に記載の反射防止膜。

(7) 上記(1)の反射防止膜を配置した表示装置。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜によって得られる優れた反射防止膜について以下に説明する。以下の説明では本発明の「中空形状あるいは空隙構造を有する微粒子」を「ボイド微粒子」、この「ボイド微粒子内の空隙」を「粒子内ボイド」、このボイド粒子を製膜して得られる反射防止膜中の空隙を「マイクロボイド」と称する。

【0009】一般に反射防止機能を選るには基材の最表面に可能な限り屈折率の低い超薄層を設ける方法が知られている。本発明ではこの最表面層(低屈折率層)にボイド微粒子を用いることが特徴である。図1に、ボイド微粒子からなる反射防止膜を示す。図中で、1は粒子内ボイドがもたらした空気が膜を形成する粒子形成ポリマーやバインダー成分と混在している層(マイクロボイド含有層)であり、3は基材である。マイクロボイドは1の層中に均一に分散して存在する。また、このマイクロボイド層は、反射防止を行うべき透明基材の最表面に設けられる。

【0010】このような低屈折率を有する微粒子層は、図1に示す単層膜だけでなく、多層膜の最上層として用いる事もできる。図2に、基材フィルム上に基材の屈折率よりも高い屈折率を有する層2を設け、さらにその上に本発明の粒子内ボイドを有する含フッ素重合体微粒子を含む層を設けた反射防止膜を示す。このように多層化する事によってより広い波長領域において有効な反射防止膜を得る事は、従来の技術と同様な原理に基づくものである。例えば、特開昭59-50401号公報に示されているように、2層膜では、基材と接する第一層の膜

の屈折率 $n_1$ と膜厚 $d_1$ および第一層と接する第二層の屈折率 $n_2$ と膜厚 $d_2$ が以下の関係を満たすようにする事によって、反射防止膜としての作用が最適化される。このような多層膜による反射防止条件については古くから公知である。

第1層  $m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3$

第2層  $n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3$

10 ただし、 $m$ は正整数、 $n$ は奇の正整数である。

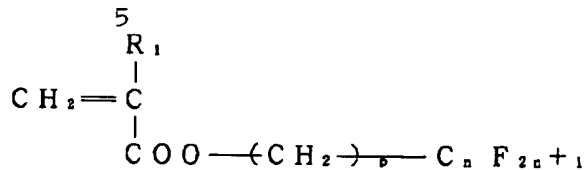
【0011】本発明においては、このボイド微粒子により持ち込まれ、膜内に保持されるマイクロボイドが均一であること、およびマイクロボイドが光を散乱しない大きさであることに特徴がある。言い換えれば、該低屈折率層は微視的にはマイクロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜とみなすことができる。このため、マイクロボイド含有膜の巨視的屈折率は、重合体をマイクロボイド微粒子にすることによって持ち込まれる空気の体積分率に相当する分だけ低くなる。すなわち、この膜の屈折率は膜を形成しているバインダー成分の屈折率(1より大きな値を有する)と持ち込まれた空気の屈折率(1.00である)の体積平均で表されることになり、用いられたバインダー成分の屈折率より低い値を示す結果となる。

【0012】本発明に用いられる微粒子の粒径は200nm以下のものである。粒子径が増大すると前方散乱が増加し、200nmを越えると散乱光に色付きが生じるため好ましくない。さらに、好ましくは、光学性能的観点と膜質的観点から70nm以下のものであり、特に好ましいのは50nm以下である。このような微粒子はポリマーラテックスとして製造、入手が可能である。

【0013】本発明のボイド微粒子を形成する含フッ素重合体のモノマー単位はモノマーがフッ素原子を含有しているものであれば特に制限はない。これらのモノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールなど)、下記一般式で表されるアクリル、メタクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類などであり、これらの任意のモノマーを任意の比率で組み合わせて共重合により目的のポリマーを得ることができる。

【0014】

【化1】



式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、メチル基またはフッ素原子を表し、

$p$ 、 $n$  は正の整数を表す。

【0015】本発明のボイド微粒子を形成するポリマーには上記の含フッ素モノマーの他にフッ素原子を含有しないモノマーを併用しても良い。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えば、オレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなど）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレートなど）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなど）、ビニリエーテル類（メチルビニリエーテルなど）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニルなど）、アクリルアミド類（*N*-tertブチルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミドなど）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体などを挙げることができる。

【0016】上記に記載した含フッ素モノマーを用いた場合に得られる重合体の屈折率は用いた全モノマー中のフッ素原子の含有量の増加に伴い低下する。本発明の目的の反射防止膜の屈折率を十分に低くするためには、ポリマーが35重量%ないし80重量%のフッ素原子を含むことが好ましく、特に好ましくは45重量%ないし75重量%である。

【0017】本発明に用いられる粒子内空隙または中空構造を有する粒子においてその空隙の量は特に制限はないが、粒子の形状保持の観点と膜内への有効な空隙導入の観点から3体積%以上、50体積%以下であり、特に好ましいのは5体積%以上35体積%以下のものである。これらの粒子は通常の乳化重合によって容易に合成可能である。中空形状の粒子は特開平1-185311号、特開平6-248012号、特開平8-20604号に記載の方法およびこれらに同等の方法で得られる。また、粒子内空隙を有する粒子は一般に多孔質イオン交換樹脂の製造工程で実施される様に分子内に2つ以上の重合性不飽和基を有するモノマーを全量の15ないし50重量%程度用いて乳化重合して容易に合成可能である。

【0018】層としての屈折率は前述のようにマイクロボイドの含有量の増加に伴い低下する。このため、本発明の反射防止膜が充分な低屈折率を有するには、含フッ素\*50

10\* 重合体微粒子からなる層が含有するマイクロボイドの量は3体積%ないし50体積%が好ましく、特に好ましいのは5体積%ないし35体積%である。

【0019】本発明における反射防止膜の重合体粒子には結晶性、非晶性のいずれのものも用いる事ができる。また、本発明に用いる重合体粒子のガラス転移点（ $T_g$ ）は特に制限が無く製膜時のボイド保持の観点から、 $T_g$ が製膜温度以上であることが好ましい。しかしながら、 $T_g$ が製膜温度より高いと粒子の融着が妨げられ連続膜が形成されず、膜強度が悪化する懸念があるため後述の併用バインダーの使用の実態に応じて融着効果とボイド保持効果を $T_g$ で最適な領域に調製したものをを用いることが望ましい。

【0020】本発明に用いられるマイクロボイド微粒子は一つの反射防止膜内に任意の2種以上の粒子を任意の割合で混合して用いても良い。また、本発明のマイクロボイド微粒子と本発明外の空隙または中空構造を有していない微粒子を併用しても良い。この場合、併用する本発明外のポリマー微粒子に特に制限はないが通常の乳化重合で得られる粒子でも良いし、別途に調製した有機溶媒系の溶液重合により得られる水不溶性ポリマーの乳化物でも、水溶性ポリマーであっても良い（以下バインダーと称す）。本発明のマイクロボイド微粒子と併用するバインダーの混合比率は特に制限はないが、膜質強化の観点と膜内への有効な空隙導入の観点から本発明の微粒子が30重量%ないし90重量%が好ましく、50重量%ないし80重量%が特に好ましい。

【0021】また、併用されるバインダーの $T_g$ は本発明の微粒子を形成するポリマー成分の $T_g$ よりも低いことが好ましい。これにより、併用するバインダーが製膜時に変形し本発明の微粒子間の結着剤の役目を果たし、充分な膜強度が期待できる。ただし、併用するバインダーの $T_g$ が本発明の微粒子を形成するポリマー成分の $T_g$ に極めて近いと本発明の微粒子が変形してマイクロボイドが減少してしまうため、併用するバインダーの $T_g$ は本発明の粒子に比べて5°C以上低いことが好ましく、 $T_g$ の幅や製膜温度のゆらぎを考慮して20°C以上低いことが特に好ましい。

【0022】また、上記の併用バインダーが光や電子線の様な放射線エネルギーあるいは加熱や電磁波の様な熱エネルギーで相互に反応して架橋可能な官能基を導入す

ることによっても粒子間の共有結合生成による膜強度向上ができる。架橋性基として好適に使用できるものとしては、放射線や熱により反応する官能基であれば特に限定はなく、例えば、イソシアナート基、ブロックイソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基、活性メチレン基を有する化合物のほか、ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル、ウレタンなどから選ばれる官能基を含む粒子を挙げることができる。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。使用する架橋性化合物は相互反応可能な基を導入した2種以上の化合物を併用しても良いし、ビニル基、活性メチレン基など自己架橋が可能な基を分子内に複数個有する化合物を用いても良い。

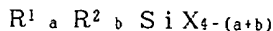
【0023】本発明の反射防止膜を形成する基材としては、各種のプラスチックフィルムが使用でき、セルロース誘導体（例えば、トリアセチル（TAC）、ジアセチル、プロピオニル、ブタノイル、アセチルプロピオニルアセテート、ニトロなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、特公昭48-40414号に記載のポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン1,2-ジフェノキシエタン-4,4-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなど）、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート等のような各種透明樹脂が好ましく用いられる。

【0024】また、多層膜として用いる場合には、低屈折率層の下方に設けられる高屈折率層の素材として、以下の様なものを用いることができる。

【0025】有機材料としては比較的屈折率の高い被膜形成性物質、たとえばポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基、またはフッ素以外のハロゲン基を有する各種重合体組成物、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする各種熱硬化性樹脂形成性組成物、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびまたはこれらとポリオールからなるウレタン形成性組成物、および上記の化合物に2重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした各種変性樹脂またはプレポリマを含む組成物などが好ましく用いられる。また無機系微粒子を分散させた有機材料としては一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いられる。上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系

共重合体、ポリエステル（アルキドを含む）系重合体、繊維系重合体、ウレタン系重合体、およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料が使用可能である。さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。

【0026】これらのケイ素系化合物は一般式



（ここで $R^1$ 、 $R^2$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基。 $X$ はアルコキシル、アルコキシアルコキシル、ハロゲンないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基。 $a$ 、 $b$ は各々0ないし2の整数でかつ $a+b$ が1または2である。）で表される化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0027】これに分散される無機化合物としてはアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物が好ましく用いられる。これらは微粒子状で粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として提供されるものである。これらは上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散される。

【0028】被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料としては各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物がありこれらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ- $i$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -ブトキシド、チタンテトラ- $sec$ -ブトキシド、チタンテトラ- $tert$ -ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ- $i$ -プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ- $i$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- $sec$ -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- $tert$ -ブトキシドなどの金属アルコレート化合物、さらにはジ- $i$ -ソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ- $i$ -ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ- $i$ -エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ- $n$ -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- $i$ -プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ- $n$ -ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物、さらには炭酸ジルコニルアンモニウム、あるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマなどをあげることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低い上記の化合物と併用でき

るものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルが用いられる。

【0029】本発明の反射防止層を形成する各層は一般によく知られた方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。また必要に応じて、米国特許第2,761,791号、3,508,947号、2,941,898号、及び3,526,528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

【0030】本発明の低屈折率反射防止層は、中間層としてハードコート層、防湿、帯電防止層等を設ける事もできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマーの他に、シリカ系の化合物が使用できる。

【0031】本発明の低屈折率反射防止膜層の表面に有機、無機化合物によって凹凸を形成し、外光を散乱させて景色等の写り込みを防ぐアンチグレア効果を付与することもできる。また、この反射防止膜は単独であるいはアンチグレア効果を併用して液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)などの画像表示装置に適用し、外光の反射を防止することで、視認性を大幅に改良することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】(空隙を有する重合体微粒子の合成)

1) BP1の合成

冷却管と攪拌装置を取り付けた2リットル三ツ口フラスコにドデシル硫酸ナトリウム30gを蒸留水1350mlに溶解した溶液を入れ、次いでメタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルエステル210g(0.89モル)とジビニルベンゼン90g(0.69モル)の混合溶液を加え、窒素気流下で200rpmの速度で攪拌した。この反応容器を75℃に加熱し、8%過硫酸ナトリウム水溶液50mlを添加して2時間重合させた。更に、8%過硫酸ナトリウム水溶液50mlを加えて2時間重合した。この反応液を室温まで冷却し、分画分子量1万の

セルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去した後、濾過にて不溶分を除去して微乳濁白色の水溶液2780gを得た。この溶液は不揮発分10.3重量%を含む平均粒子径48nmの微細ラテックス液であった。このラテックスに含有される粒子は体積分率で約19%の空隙を有する多孔質の球形粒子であった。粒子サイズはコールター社粒子測定装置N4を用いて動的光散乱法により評価した。粒子形状は走査型電子顕微鏡を用いて観察し、空隙率は粒子の屈折率を測定し、用いたモノマー組成から得られるポリマーの屈折率の計算値との差から空気の体積分率を逆算した。

【0034】2) BP2の合成

冷却管と攪拌装置を取り付けた2リットル三ツ口フラスコにドデシル硫酸ナトリウム30gを蒸留水1350mlに溶解した溶液を入れ、次いでメタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルエステル165g(0.70モル)、メタクリル酸グリシジルエステル45g(0.32モル)とジビニルベンゼン90g(0.69モル)の混合溶液を加え、窒素気流下で200rpmの速度で攪拌した。この反応容器を75℃に加熱し、8%過硫酸ナトリウム水溶液50mlを添加して2時間重合させた。この間、反応液のpHを常に6.3~7.7の範囲に保つように3%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて調整した。更に、8%過硫酸ナトリウム水溶液50mlを加えて2時間重合し、同様に反応溶液のpHを6.4~7.9に調整し続けた。この反応液を室温まで冷却し、分画分子量1万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去した後、濾過にて不溶分を除去して微乳濁白色の水溶液3019gを得た。この溶液は不揮発分9.3重量%を含む平均粒子径54nmの微細ラテックス液であった。このラテックスに含有される粒子は体積分率で約14%の空隙を有する多孔質の球形粒子であった。粒子サイズはコールター社粒子測定装置N4を用いて動的光散乱法により評価した。粒子形状は走査型電子顕微鏡を用いて観察し、空隙率は粒子の屈折率を測定し、用いたモノマー組成から得られるポリマーの屈折率の計算値との差から空気の体積分率を逆算した。

【0035】本発明に用いるその他のボイド粒子は上記の乳化重合法と同じまたはこれに準じた方法で容易に合成できた。これらの方法で合成した本発明のボイド微粒子(BP1~BP7)を下記の表1にまとめて示す。

【0036】

【表1】

表1

微粒子	固形分濃度	粒子径(nm)	空隙率(%)	形状
BP1	10.3%	48	19	球形、多孔質
BP2	9.3	52	14	球形、多孔質
BP3	8.2	33	12	球形、多孔質
BP4	7.7	40	21	球形、多孔質
BP5	12.2	38	22	球形、多孔質
BP6	6.9	29	17	球形、多孔質
BP7	8.8	62	19	球形、中空

## 高分子の化学構造

BP1:ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(70部)、

ジビニルベンゼン(30部)の共重合体

BP2:ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(55部)、

グリシジルメタクリレート(15部)、

ジビニルベンゼン(30部)の共重合体

BP3:ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(75部)、

エチレングリコールジメタクリレート(25部)の共重合体

BP4:1H,1H-パーフルオロ-n-オクチルメタクリレート(65部)、

ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(15部)、

1,3,5-シクロヘキサントリメタノールトリメタクリレート

(20部)の共重合体

BP5:1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルメタクリレート(60部)、

メチルメタクリレート(15部)、

トリビニルシクロヘキサン(25部)の共重合体

BP6:パーアフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレート(75部)、

ジビニルベンゼン(25部)の共重合体

BP7:ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(5.6部)、

メタクリル酸(2.7部)、

エチレングリコールジメタクリレート(0.7部)、

1H,1H-パーフルオロ-n-オクチルメタクリレート(83部)、

N-アクリルアミド-11-ウンデカン酸(9部)の共重合体

【0037】実施例1(反射防止層の塗設と性能評価)

【0038】上記の表1に記載のボイド微粒子を用いて、表2の組成で調製した水溶液(E1~E10)をトリアセチルセルロース(以下TACと称す)フィルム上にスピンコータを用いて塗布し、90#Cで120分乾燥し、膜厚100nmの低屈折率層を形成した。得られ\*

\*た膜(X1~X10)について屈折率、視感反射率の測定およびサファイヤ針による膜強度測定を実施した。結果を表3に示した。

【0039】

【表2】

表2

塗布液	粒子		バインダー		備考
	種類	量	種類	量	
E1	BP1	70	FB1	30	本発明
E2	"	85	FB1	15	"
E3	"	80	FB2	20	"
E4	BP2	80	FB1	20	"
E5	"	90	FB3	10	"
E6	BP3	70	FB1	30	"
E7	BP4	80	FB2	20	"
E8	BP5	85	FB1	15	"
E9	BP6	80	"	20	"
E10	BP7	75	"	25	"
F1	NP1	75	FB1	25	比較例
F2	"	80	FB2	20	"
F3	NP2	85	FB1	15	"
F4	なし	--	FB1	100	"

\*混合比は重量%で記載

表中の化合物の化学構造

FB1:ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートのラテックス

FB2:ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(75部)、  
グリシジルメタクリレート(25部)の共重合体ラテックス

FB3:メチルメタクリレートのラテックス

NP1:メチルメタクリレート(80部)、ジビニルベンゼン(25  
部)の共重合体ラテックスNP2:メチルメタクリレート(50部)、ブチルメタクリレート  
(50部)の共重合体ラテックス

【0040】

【表3】

表3

番号	屈折率	反射率	表面硬度	備考
X1	1.33	0.6%	5H	本発明
X2	1.32	0.4	4H	"
X3	1.33	0.5	5H	"
X4	1.32	0.4	4H	"
X5	1.33	0.5	6H	"
X6	1.32	0.4	5H	"
X7	1.31	0.3	6H	"
X8	1.32	0.4	5H	"
X9	1.33	0.5	4H	"
X10	1.34	0.6	5H	"
Y1	1.45	3.2	2H	比較例
Y2	1.49	3.9	H	"
Y3	1.44	4.2	2B	"
Y4	1.38	2.4	3B	"

【0041】上記実施例1で用いた本発明の微粒子を表2に示すとおり本発明外の粒子(NP1~NP3)に置き換えた外は実施例1と同じにして比較サンプル溶塗布\*50

\*溶液(F1~F4)を調製し、同条件で製膜して比較サ

ンプル(Y1~Y4)を得た。得られた膜を上記実施例1と同じ方法で膜の屈折率、視感反射率(光波長400nm~800nmの平均反射率値)の測定およびサファイヤ針による膜強度測定を実施した。結果を表3に併せて示した。

【0042】実施例2(重層型反射防止フィルムの作成)

(1)第1層(ハードコート層)の塗設

90μmの厚みを有するTACフィルムに5重量%のジペンタエリスルトールヘキサアクリレートと光重合開始剤(商品名:イルガキュア907、チバガイギー社製)0.5重量%、光増感剤(商品名:カヤキュアDET X、日本化薬社製)0.2重量%を含むトルエン溶液をワイヤーバーを用いて8μmの厚さに塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して12W/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷した。

【0043】(2)第2層(高屈折率層)の塗設

別途合成したポリ(n-ブチルメタクリレート-コメタクリル酸)ラテックス(共重合組成重量比80:20、平均粒子径63nm、固形分濃度12.5重量%:



15

HP1) 100g、酸化錫微粒子(石原産業(株)より入手の物) 25gを混合し、さらに、ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート6g、光重合開始剤(商品名: イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.5g、光増感剤(商品名: カヤキュア-D E T X、日本化薬社製) 0.2g酢酸エチル20gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを用いて水100gに乳化分散した乳化物を混合、攪拌して塗布溶液を調製した。この液を上記で作成した第1層の上にワイヤーバーを用いて厚さ0.16 $\mu$ mに塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して12W/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋、その後室温まで放冷した。

【0044】(3)第3層(低屈折率層)の作成

ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート6g、光重合開始剤(商品名: イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.5g、光増感剤(商品名: カヤキュア-D E T X、日本化薬社製) 0.2g酢酸エチル20gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを用いて水100gに乳化分散した乳化物と先に合成したラテックスBP1 100gとを混合、攪拌して、塗布溶液を調製\*20

16

\*した。この液を上記で作成した第2層の上にワイヤーバーを用いて厚さ0.10 $\mu$ mに塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して12W/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷した。こうして得られた第1層~第3層を塗設したフィルムは視感の表面反射率0.4%、表面硬度5H(鉛筆硬度法による)の表面物性を示すものであった(反射防止フィルム: A R F 1)。

【0045】HP1、BP1をそれぞれ下記の表4に示す素材とし、塗布液の固形分濃度が同じになる様に調液量を変えた外は上記例に同じ方法で反射防止フィルムA R F 2~6を得た。これらのフィルムの表面性能を表4に併せて示す。同時に第3層に使用した化合物を本発明外の粒子NP1~NP3に変え、塗布液の固形分濃度を同じになる様に調液量を変えた外は上記例に同じ方法で比較フィルムC F 1~3を得た。これらの表面性能も表4に併せて示す。

【0046】

【表4】

表4

番号	第2層素材	第3層素材	表面反射率	表面硬度
A R F 1	HP1	BP1	0.5%	5H
A R F 2	HP2	BP1	0.4	5H
A R F 3	HP3	BP2	0.5	4H
A R F 4	HP4	BP3	0.4	5H
A R F 3	HP1	BP4	0.3	5H
A R F 4	HP3	BP6	0.4	5H
C F 1	HP1	NP1	4.2	2H
C F 2	HP1	NP2	3.6	H
C F 3	HP1	NP3	2.4	B

第2層に使用した高分子の化学構造

HP1: n-ブチルメタクリレート(80重量%)、メタクリル酸(20重量%)の共重合体

HP2: メチルメタクリレート(65重量%)、エチルメタクリレート(25重量%)、アクリル酸(10重量%)の共重合体

HP3: ベンジルメタクリレート(50重量%)、メチルメタクリレート(25重量%)、アリルメタクリレート(20重量%)、メタクリル酸(5重量%)の共重合体

HP4: メチルメタクリレート(35重量%)、スチレン(20重量%)、2- $\beta$ -ナフチルエチルメタクリレート(15重量%)、グリシジルメタクリレート(10重量%)、アリルメタクリレート(10重量%)、アクリル酸(10重量%)の共重合体

【0047】本実施例から明らかなように、本発明の反射防止膜は非常に低い反射率と広い波長領域を有する優れた反射防止性能を有するだけでなく、十分に強靱な膜※50

※強度を有していることがわかる。

【0048】

【発明の効果】本発明では中空構造あるいは空隙構造を

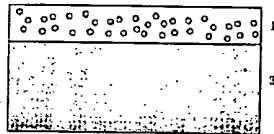
17

有する含フッ素ポリマー微粒子を用いて膜を塗設することによって空隙を有する膜の製膜工程上、空隙を損なうことなく、粒子間の付着性を改良することができる。これによって反射防止膜として非常に良好な光学特性を発現し、膜強度、耐傷性等の膜物性に優れた、安価で大面積な反射防止膜を製造適性を有した形で提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の含フッ素重合体微粒子から成る層によ

【図1】



18

る反射防止膜の断面図を示す。

【図2】本発明の含フッ素重合体微粒子から成る層と、基材よりも高い屈折率を有する層から成る反射防止膜の断面図を示す。

【符号の説明】

- 1 低屈折率層
- 2 高屈折率層
- 3 基材

【図2】

